

JP-A-8-59928

published on March 7 1996

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-59938

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/06	L F K			
C 0 8 K 5/109	K G Y			
C 0 8 L 67/00	L P A			
// C 0 8 G 63/16	N M D			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-200943

(22) 出願日 平成6年(1994)8月25日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 林 孝治

愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地

三菱化成ビニル株式会社名古屋工場内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 プラスチゾル組成物

(57) 【要約】

【目的】 自動車用のボディシーラーや耐チップング剤等に使用した時に、中塗りや上塗り用の塗料をはじいたりせず、むらのない良好な塗装外観が得られるようなプラスチゾル組成物の提供。

【構成】 ベースト用塩化ビニル系樹脂と該樹脂100重量部当たり30~400重量部の可塑剤と30~300重量部の充填剤とを含むプラスチゾル組成物であって、可塑剤として二塩基酸と二価アルコールとが重縮合した構造であり、かつその二価アルコール成分中の3-メチル-1,5-ペンタンジオール残基の含有割合が50モル%以上であるものからなるポリエステル系可塑剤を用いたプラスチゾル組成物。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベースト用塩化ビニル系樹脂と該樹脂100重量部当たり30～400重量部の可塑剤と30～300重量部の充填剤を含むプラスチック組成物であって、可塑剤として二塩基酸と二価アルコールとを重縮合することにより得られたポリエステルであり、かつ該ポリエステルの二価アルコール残基中の3-メチル-1,5-ペンタンジオール残基の割合が50モル%以上であるものからなるポリエステル系可塑剤が用いられていることを特徴とするプラスチック組成物。

【請求項2】 ポリエステル系可塑剤の25℃における粘度が100～3000センチポイズ(0.1～3Pa・s)である請求項1に記載のプラスチック組成物。

【請求項3】 ポリエステル系可塑剤の二塩基酸成分の炭素数が2～10である請求項1又は2に記載のプラスチック組成物。

【請求項4】 ポリエステル系可塑剤の末端が炭素数4～13の一価アルコールで封鎖されている請求項1～3のいずれか1項に記載のプラスチック組成物。

【請求項5】 ポリエステル系可塑剤の末端が炭素数4～12の一塩基酸で封鎖されている請求項1～3のいずれか1項に記載のプラスチック組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載のプラスチック組成物からなる車両用ボディシーラー。

【請求項7】 請求項1～5のいずれか1項に記載のプラスチック組成物からなる耐チップング剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はプラスチック組成物に関するものである。詳しくは、自動車等の車両用ボディシーラー用や耐チップング剤用に好適な塩化ビニル系樹脂に基づくプラスチック組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】自動車等の車両の鋼板部材の継目や接合部には、通常ボディシーラーと言われる目止め剤を塗布又は充填し、その上に中塗り塗料及び上塗り塗料を塗布している。また、車両等の走行中に路面上の小石、砂利等が車体に衝突して生じる塗膜の損傷及びこれに起因する下地部材の発錆・腐食を防ぐため、車体の側面や下面の電着塗装面に耐チップング剤を塗布し、その上に中塗り塗料及び上塗り塗料を塗布していることが多い。

【0003】このようなボディシーラーや耐チップング剤としては、ベースト用塩化ビニル系樹脂(ベーストレジン)にフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)のようなフタル酸ジエステル等の可塑剤と充填剤及び安定剤等を配合したプラスチック組成物を用いる場合が多かった。しかしながら、一般的な可塑剤を用いたプラスチック組成物を上記の用途に用いた場合、その上に塗料を重ね塗りすると、可塑剤が塗料中に移行して塗装表面がべたついたり、塗料をはじいたり、塗装むらが生じたり

するといった問題を引き起こすことが多く、良好な塗装外観を得るのが難しかった。

【0004】このような問題を解決するため、ポリエステル系の可塑剤も使用されているが、フタル酸ジエステル類に比べて改善はされるものの、十分満足できる塗装外観は未だ得られていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、ボディシーラーや耐チップング剤として用いたときに、良好な塗装外観が得られるプラスチック組成物を得べく鋭意検討を重ね、このプラスチック組成物に基づく塗膜に重ね塗りされる塗料中への可塑剤の移行を少なくする、という一般に言われている改良手段に加えて、プラスチック組成物中の可塑剤と塗料中の樹脂の相溶性を低くすることが塗装外観の向上に著しい効果を有することを見出し、本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明の目的は、ボディシーラーや耐チップング剤として用いたときに、良好な塗装外観が得られる、塩化ビニル系プラスチック組成物を得ることにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨とするところは、第一に、ベースト用塩化ビニル系樹脂と該樹脂100重量部当たり30～400重量部の可塑剤と30～300重量部の充填剤を含むプラスチック組成物であって、可塑剤として二塩基酸と二価アルコールとを重縮合することにより得られたポリエステルであり、かつ該ポリエステルの二価アルコール残基中の3-メチル-1,5-ペンタンジオール残基の割合が50モル%以上であるものからなるポリエステル系可塑剤が用いられていることを特徴とするプラスチック組成物、に存し、また、第二に、上記のプラスチック組成物からなる自動車用ボディシーラー又は耐チップング剤、に存する。

【0008】以下本発明を詳細に説明する。本発明のプラスチック組成物の樹脂成分であるベースト用塩化ビニル系樹脂は、通常、乳化重合法または微細懸濁重合法により製造されたものである。乳化重合法は、例えば塩化ビニル単独または塩化ビニルとこれと共重合可能なモノマーとの混合物(以下、併せて「塩化ビニル系単量体」と略記する)を、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の乳化剤及び水溶性重合開始剤の存在下にラジカル重合させる方法である。

【0009】また微細懸濁重合法は、塩化ビニル系単量体を乳化剤及び/または分散剤及び塩化ビニルに可溶の重合開始剤とともにホモジナイザー等の分散機により均質化処理した後に重合させる方法である。上記の塩化ビニルと共重合可能なモノマーとしては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、マレ

イン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル等の不飽和二塩基酸ジエステル類、メチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類、塩化ビニリデン等が挙げられる。

【0010】本発明のプラスチゾル組成物には、ベースト用塩化ビニル系樹脂100重量部に対し30~400重量部、好ましくは50~200重量部の可塑剤を使用する。この可塑剤としては二塩基酸と二価アルコールとを重縮合することにより得られたポリエステルであり、かつ該ポリエステルの二価アルコール残基中の3-メチル-1, 5-ペンタンジオール残基の割合が50モル%以上、好ましくは70モル%以上であるものからなるポリエステル系可塑剤を使用する。

【0011】このポリエステルの二価アルコール残基に含まれる3-メチル-1, 5-ペンタンジオール残基の割合は、該ポリエステルの加水分解生成物をガスクロマトグラフ分析することにより測定することができる。このポリエステル系可塑剤の二塩基酸成分としては、炭素数が2~10のものが好ましく、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸等が例示できるが、経済性と性能の点からアジピン酸を用いるのが好ましい。

【0012】また、二価アルコール成分としては、生成ポリエステル中の3-メチル-1, 5-ペンタンジオール残基含量が50モル%以上となるような組成のものを使用する。ここで、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールとともに使用できる二価アルコールとしては、炭素数が2~9のものが生成ポリエステルの塩化ビニル系樹脂との相溶性の点で好適であり、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール等が挙げられる。

【0013】ポリエステルの末端を封鎖するために一価アルコールまたは一塩基酸を使用するが、これらの末端封鎖剤としては、炭素数4~13の一価アルコールまたは炭素数4~12の一塩基酸を使用するのが生成ポリエステルの塩化ビニル系樹脂との相溶性の点で好適である。このような一価アルコールとしては、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール等が挙げられる。

【0014】また、一塩基酸としては、酪酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸等が挙げられる。また、ポリエステル系可塑剤の粘度としては、25℃において100~3000センチポイ

ズ(0.1~3Pa・s)、好ましくは150~1500センチポイズ(0.15~1.5Pa・s)であるものが良い。この粘度はポリエステルの分子量に関連するものであるが、粘度が低すぎると非移行性が不十分で、塗装表面の改良効果が小さく、また、粘度が高すぎるとプラスチゾル組成物の流動性に悪影響を及ぼすこととなりやすい。ポリエステルの粘度は重縮合条件や末端封鎖剤である一価の酸またはアルコールの使用量により調節できる。

【0015】本発明のプラスチゾル組成物に使用するポリエステル系可塑剤は、例えば下記の方法で製造できる。

①3-メチル-1, 5-ペンタンジオールを50モル%以上含有する二価アルコール、二価アルコールの当量よりも幾らか多い二塩基酸、及び上記の二価アルコールと二塩基酸との当量の差よりも若干多い量の二価アルコールの三成分を、テトライソプロピルチタネート又はジブチル錫オキシド等のエステル化触媒を用い、100~250℃の温度で減圧下にて、生成する水を除去しながら重縮合させる。

【0016】②3-メチル-1, 5-ペンタンジオールを50モル%以上含有する二価アルコール、二価アルコールの当量よりも幾らか少ない二塩基酸、及び上記の二価アルコールと二塩基酸との当量の差よりも若干少ない量の二塩基酸の三成分を、上記①と同様の方法で重縮合させる。

上記の特定のポリエステル系可塑剤が、塗装外観に悪影響を与えず、良好な塗装表面を示す理由は明確ではないが、中塗り、上塗り等の塗料との相互作用が少ないことに関連するものと考えられる。

【0017】即ち、可塑剤を含むボディシーラーや耐チップング剤の上に、塗装を施した場合、この可塑剤が塗料の溶剤中に移行し、その結果塗料の表面張力や流動性が変化して、塗料の「はじき」や塗装むら等が発生するものと言われており、例えば、フタル酸ジアルキルに代えてポリエステル系可塑剤を用いることによる改善効果は、両者の分子量の差による可塑剤分子の動き易さ(易動度)の違いに起因するものとしてある程度説明できる。

【0018】本発明のプラスチゾル組成物に用いる特定のポリエステル系可塑剤が上記の非移行性を示すことは勿論であるが、これに加えて塗料の樹脂との相溶性が3-メチル-1, 5-ペンタンジオールに由来する構造を含むポリエステル系可塑剤において特に小さくなるため、これを含有するプラスチゾル組成物に基づく塗膜上に中塗り、上塗り等の塗料による塗装を重ねた場合も、これらの塗料への影響が著しく少なくなり、塗装外観が大きく改良されるものと考えられる。

【0019】本発明のプラスチゾル組成物に使用する充填剤としては塩化ビニル系樹脂に一般に用いられるもの

であれば特に限定されるものではないが、通常、重質または軽質の炭酸カルシウム（表面処理品、未処理品）、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク、クレー、ケイソウ土、カオリン、ガラスパール等は無機充填剤、粉末ゴム、セルロース粉、各種繊維類、木粉等の有機充填剤が挙げられ、無機充填剤、特に炭酸カルシウムが好適である。

【0020】本発明の組成物における充填剤の使用量としては、ペースト用塩化ビニル系樹脂100重量部に對し30～300重量部、好ましくは50～250重量部を使用する。本発明のプラスチック組成物においては、プラスチックの流動性や成形後の柔軟性等を調節することを目的として、前記の特定のポリエステル系可塑剤に加えて、他の可塑剤を併用することも可能である。この場合においても、前記のポリエステル系可塑剤の全可塑剤中の含有量は30重量%以上、好ましくは70重量%以上とするのが良い。

【0021】併用できる可塑剤としては、塩化ビニル系樹脂用の可塑剤として用いられているものであれば特に制限はないが、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸ジエステル類、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジイソノニル等のアジピン酸ジエステル、あるいはトリメリット酸トリエステル、リン酸トリエステル、あるいはエポキシ系可塑剤等を例示することができる。

【0022】本発明のプラスチック組成物には上記の必須成分の他に、各種の添加剤、例えば安定剤、接着性付与剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤（顔料、染料等）、増粘剤、希釈剤等を必要に応じて添加することができる。また、本発明のプラスチック組成物は、上記のペースト用塩化ビニル系樹脂、可塑剤、充填剤及びその他の添加物の所定量を、ディゾルバー、ミキ

サー、ニーダー等の混合機によって攪拌・混合することによって製造することができる。

【0023】

【実施例】次に本発明の具体的態様を実施例を用いて説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の「%」、「部」は特記する以外それぞれ「重量%」及び「重量部」を表す。

(1)ポリエステル系可塑剤の調製

<ポリエステル系可塑剤A>アジピン酸146g（1モル）、3-メチルー1,5-ペンタンジオール85g（0.72モル）、2-エチルヘキサノール100g（0.77モル）、及びテトライソプロピルチタネート0.1gを温度計、窒素導入管（兼減圧ノズル）、攪拌機、分水器、及び還流冷却器を付した内容積1リットルのフラスコに仕込み、窒素気流下で攪拌しながら加熱し、生成水を分水器により系外へ除去しつつ、反応液温度を210℃まで昇温し、反応を開始した。引き続き水が留出しなくなるまで温度を210℃に保持し、水が留出しなくなったところで系内を減圧にしてアルコールを還流させ、分水器で更に水を除去した。5時間反応を行ったところで、5mmHg（7hPa）に減圧して過剰の原料を除去し、粘度250センチポイズ（25℃）のポリエステル可塑剤を得た。

【0024】<ポリエステル系可塑剤B～F>下表-1の仕込量にて反応を実施したこと以外は、上記の方法と同様にしてポリエステル可塑剤を調製した。得られた可塑剤の粘度も表-1に記す。（ポリエステル系可塑剤Aも併せて記載した。なお、表中の粘度の単位はセンチポイズ（cP）である。）

【0025】

【表1】

表-1

	アジピン酸	二価アルコール 種類/量(g(モル))	末端封鎖剤 種類/量(g(モル))	粘度(cP) (25℃)
A	146g (1.0モル)	3-メチル-1,5-ヘキサンジオール /85g(0.72)	2-エチルヘキサノール /100g(0.77)	250
B	"	3-メチル-1,5-ヘキサンジオール /95g(0.81)	n-オクタノール /90g(0.69)	320
C	"	3-メチル-1,5-ヘキサンジオール /63g(0.53) 1,3-ブタンジオール /25g(0.28)	2-エチルヘキサノール /90g(0.69)	460
D	"	3-メチル-1,5-ヘキサンジオール /117g(0.99) 1,4-ブタンジオール/45g(0.5)	2-エチルヘキサノール /107g(0.74)	430
E	"	1,3-ブタンジオール /68g(0.76)	2-エチルヘキサノール /100g(0.77)	260
F	"	1,3-ブタンジオール /38g(0.42) 1,4-ブタンジオール /36g(0.40)	2-エチルヘキサノール /85g(0.65)	520

## (2) プラスチゾル組成物の調製

下記の原料を用い、表-2の可塑剤及び所定の配合成分を下記の配合に従って秤量し、ブラネタリーミキサー（ホバート・ミキサーN-50型、ザ・ホバート・マニュファクチャリング社製）により、#1スピード（61rpm）で5分、#2スピード（125rpm）で15分攪拌してプラスチゾル組成物を調製した。

【0026】

【表2】＜使用原料＞

①ペースト用塩化ビニル系樹脂：ピニカペーストP-500、三菱化成ビニル（株）製（塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル含有量5%）

&lt;配合&gt;

ペースト用塩化ビニル系樹脂

可塑剤

表面処理炭酸カルシウム

重質炭酸カルシウム

接着性付与剤

安定剤

100 重量部

100

50

150

30

5

【0027】(3) 塗装外観の評価方法

得られたプラスチゾル組成物について、下記の2通りの塗装方法にて中塗り塗料及び上塗り塗料を施した時の塗

\* ②可塑剤：ポリエステル系可塑剤A～F（上記(1)の方法で調製したもの）

DOP（ダイヤサイザーDOP、三菱化成ビニル（株）製）

③充填剤：表面処理炭酸カルシウム、白艶華CCR（白石工業（株）製）

重質炭酸カルシウム、ホワイトンB（白石カルシウム（株）製）

④接着性付与剤：アデスター#762（三菱化成ビニル（株）製）

⑤安定剤：三塩基性硫酸鉛、TS-102（品川化工（株）製）

\*40

装外観を評価した。

①ウェット・オン・ドライ（塗装外観a）

ガラス板上にプラスチゾル組成物を約1mmの厚みで塗

布した後、100℃で10分間予備乾燥を加え、その上に中塗り塗料（膜厚20μm）、次いで上塗り塗料（膜厚40μm）を施し、これを140℃で30分間乾燥して得られた塗膜の外観を目視で観察し、良否を判定する。

【0028】②ウェット・オン・ウェット（塗装外観b）

上記①の方法において、プラスチック組成物塗布後の予備乾燥を行わないこと以外は①と同様にして塗膜を作成し、その外観を観察・評価した。評価結果は以下のよう

【0029】

【表3】◎：塗装表面のむら、透けが全く無い

○：〃 殆ど無い

\*

表-2

\*△：〃 一部ある

×：〃 著しい

<実施例1~4>前記(1)にて調製したポリエステル系可塑剤A~Dを使用して前記(2)、(3)の方法に従ってプラスチックを作成し、得られた塗膜の塗装外観を評価した。結果は下表-2にまとめて示す。

<比較例1~3>可塑剤として、本発明の組成物の可塑剤成分に相当しないポリエステル系可塑剤E、FまたはDOP（フタル酸ジ-2-エチルヘキシル）を使用したこと以外は上記実施例と同様にしてプラスチック組成物を調製し、塗装外観を評価した。結果は下表-2に併せて示す。

【0030】

【表4】

		実 施 例				比 較 例		
可塑剤の種類(*1)		A	B	C	D	E	F	DOP
3-メチル-1,5-ペンタンジオール 残基含有量(%)		100	100	70 (*2)	70	0	0	--
評価	塗装外観 a	◎	◎	◎	◎	○	○	×
	塗装外観 b	◎	◎	◎	◎	△	○	×

\*1：可塑剤の種類・・・表-1記載のポリエステル系可塑剤A~Fに対応。  
（DOPを除く）

\*2：3-メチル-1,5-ペンタンジオール残基含有量が、仕込み比と対応しないのは、反応中の二価アルコールのロスのため。

【0031】

【発明の効果】表-2の結果から明らかなように、本発明のプラスチック組成物は、可塑剤として塗料に移行しにくくかつ塗料中の樹脂と相溶性の低い特定のポリエステル系可塑剤を用いているので、これから得られた塗膜

上に中塗り塗料や上塗り塗料を施した後の塗装の外観が均一かつ平滑で「はじき」やむらのない、良好なものが得られる。従って、本発明のプラスチック組成物は、自動車等の車両用のボディシーラーや耐チップング剤として好適である。